



TITLE:

Synthesis and Transformation of
Organoboronic Acids Using Boron-Modifying
Strategy for Catalytic C-H Functionalization(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Ishibashi, Aoi

CITATION:

Ishibashi, Aoi. Synthesis and Transformation of Organoboronic Acids Using Boron-Modifying Strategy for Catalytic C-H Functionalization. 京都大学, 2017, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2017-05-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20584>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2018-05-23に公開

(続紙 1)

京都大学	博士 (工学)	氏名	石橋 葵
論文題目	Synthesis and Transformation of Organoboronic Acids Using Boron-Modifying Strategy for Catalytic C-H Functionalization (ホウ素修飾法に基づいた触媒的 C-H 官能基化による有機ホウ素化合物の合成と変換)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、ホウ素上に着脱可能な配向基を導入する分子／反応設計に基づき、ボリル基の隣接位 C-H 結合の触媒的官能基化を経る新規有機ボロン酸合成法開発を行った研究成果について述べたものであり、序論と 4 章から構成されている。第 1 章では、ホウ素上の配向基としてアントラニルアミド (AAM) を用いた C-H 結合官能基化を経るカップリングモジュールの合成と、その反復カップリングによる、キラルらせん構造を有するオリゴ (ナフタレン-2, 3-ジイル) の精密合成について述べている。第 2 章ではホウ素上配向基としてピラゾリルアニリン (PZA) を用いた、アリールボロン酸のイリジウム触媒オルト位 C-H ボリル化、第 3 章では PZA 配向基を用いたロジウム触媒オルト位 C-H アルケニル化による新規アリールボロン誘導体の合成について述べている。第 4 章では、PZA 配向基を用いた、アルキルボロン酸のイリジウム触媒による隣接位 C(sp³)-H 結合ボリル化に基づいた多ホウ素置換アルカンの合成について述べている。以下に各章の概要を記述する。</p> <p>第 1 章では 2-ナフチルボロン酸誘導体をナフタレンの直接的 C-H ボリル化により合成し、ホウ素上に AAM 配向基を導入することで、ルテニウム触媒オルト位 C-H シリル化、続く脱シリルヨウ素化により 3-ヨード-2-ナフチルボロン酸誘導体を選択的に合成している。得られた生成物のホウ素上を 1, 8-ジアミノナフタレンで保護し、反復カップリングに用いることで、ボロン酸末端を有するオリゴ (ナフタレン-2, 3-ジイル) の精密かつ効率的な合成を達成している。オルト連結アレーン類は芳香環同士の立体反発により、らせん構造をとることが知られており、オリゴフェニレン、オリゴ及びポリ (キノキサリン-2, 3-ジイル) においてはそのキラルらせん構造に関する研究が活発に続けられている。これに対し、オリゴ (ナフタレン-2, 3-ジイル) については効率的な合成法が確立されておらず、らせん構造に関する知見は限られていた。本研究では、反復カップリングにより合成したオリゴ (ナフタレン-2, 3-ジイル) のボロン酸末端に光学活性ジオールを導入することで、4 量体以上のオリゴナフタレンにおいてキラルらせん構造が誘起されることを見出している。また、光学活性ジオールのエナンチオマーを用いると反対のらせん不斉が誘起されることも明らかとしている。</p> <p>第 2 章では、PZA をホウ素上の配向基として用いることにより、ルテニウム触媒 C-H シリル化と同様に、アリールボロン酸のイリジウム触媒オルト位 C-H ボリル化反応が効率的に進行することを明らかにし、多様な 1, 2-ジボリルベンゼン誘導体の位置選択的合成を達成している。本反応により得られる 1, 2-ジボリルベンゼンは有機合成化学において有用な合成素子であるにもかかわらず、その合成法は限られており、また多段階を要していた。本手法の開発により 1, 2-ジボリルベンゼンの効率的合成が可能となった。また、本法で得られる、PZA 及びピナコールをそれぞれのホウ素上に有する非対称 1, 2-ジボリルベンゼンの酸化及びカップリング反応が、PZA 置換ホウ素部位で選択的に進行することを明らかとし、多様なオルト官能基化アリールボロン酸誘導体</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	石橋 葵
<p>の合成を実現している。さらに、非配向性触媒的 C-H ボリル化反応と本配向性ボリル化反応を組み合わせることで、芳香族化合物の隣り合う二つの C-H 結合を位置選択的にボリル化する新規変換反応の開発も達成している。</p> <p>第 3 章では PZA 配向基を用いることで、ロジウム触媒を用いたアリールボロン酸のオルト位 C-H 結合のアルキン類への付加反応を達成しており、PZA 配向基が炭素-ヘテロ原子結合形成反応のみならず、炭素-炭素結合形成反応にも有効であることを明らかにしている。また重水素ラベル化実験により反応メカニズムに関する詳細な知見を得るとともに、生成物のホウ素部位の多様な変換反応も達成しており、様々なスチレン誘導体の合成を実現している。</p> <p>第 4 章では PZA 配向基をアルキルボロン酸のホウ素上に導入することで、アルキルボロン酸のイリジウム触媒隣接位 C(sp³)-H ボリル化による <i>gem</i>-ジボリルアルカンの合成を達成している。また、アルキルボロン酸のアルキル基の構造により、α から γ 位までの C(sp³)-H 結合ボリル化が同一分子内で最大 4 回進行することを明らかにし、従来法では合成困難な多ホウ素置換アルカンの新しい合成ルートを確立した。さらにホウ素上に PZA を導入したメチルボロン酸誘導体のボリル化における経時変化を測定することで、ホウ素に結合した炭素上の C-H 結合が本反応において高い反応活性を示すことを明らかにした。非配向性触媒的 C-H ボリル化と組み合わせることで、入手容易な脂肪族炭化水素化合物からの多ホウ素置換アルカン合成を達成している。本手法により、近年合成中間体として頻用される <i>gem</i>-ジボリルアルカンの効率的な合成が可能になるとともに、そのさらなる合成化学的利用に関して新しい可能性が示された。</p>			

(続紙 2)

氏 名

石橋 葵

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ホウ素上の配向基を用いた有機ボロン酸の隣接位 C-H 結合官能基化を経る新規有機ボロン酸誘導体の合成手法についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. アントラニルアミド(AAM)をホウ素上の配向基とする 2-ナフチルボロン酸のルテニウム触媒オルト位 C-H シリル化と続く脱シリルヨウ素化により 3-ヨード-2-ナフチルボロン酸を合成し、反復鈴木-宮浦カップリング反応に用いることでキラルらせん状オリゴ(ナフタレン-2,3-ジイル)の合成を達成した。
2. ホウ素上の配向基としてピラゾリルアニリン(PZA)を用いたアリールボロン酸のイリジウム触媒オルト位 C-H ボリル化による 1,2-ジボリルベンゼン類の効率的合成とその反応化学的特性を明らかにした。
3. PZA をホウ素上の配向基とするアリールボロン酸のロジウム触媒オルト位 C-H アルケニル化を見出し、オルトホウ素置換スチレン誘導体の新しい合成法を確立した
4. ホウ素上の配向基として PZA を用いることでアルキルボロン酸のイリジウム触媒隣接位 C(sp³)-H ボリル化を達成し、多ホウ素置換アルカン類の新しい触媒的合成法を確立した。

以上本論文は、ホウ素上の配向基を用いた触媒的 C-H 官能基化を利用した、有機ボロン酸の新規合成法の探索と確立について述べたものである。これらの結果は、有機ホウ素化合物合成に新しい可能性を開くものであり、有機合成化学をはじめ、材料科学、創薬研究等の更なる進展に繋がるものと考えられることから、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 29 年 4 月 24 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日： 平成 29 年 5 月 23 日以降